

Rec'd PCT/PTO 13 JUL 2004

PCT #2



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

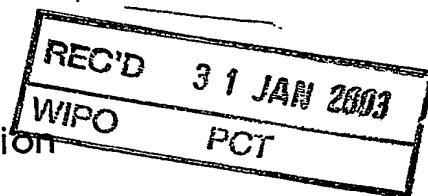
10/501576

PCT/EP 03/00068

Bescheinigung

Certificate

Attestation



Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405022.1

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

04/11/02



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

**Blatt 2 der Bescheinigung  
Sheet 2 of the certificate  
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: **02405022.1**

Anmeldetag:  
Date of filing:  
Date de dépôt: **15/01/02**

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel  
SWITZERLAND**

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

**Kationische gelbe Hydrazon-Farbstoffe zum Färben von proteinhaltigem Material**

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
**C09B26/04, A61K7/13, C07D213/90**

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing:  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

**AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/TR**

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

**Ursprünglicher Titel: Siehe Seite 1 der Beschreibung**

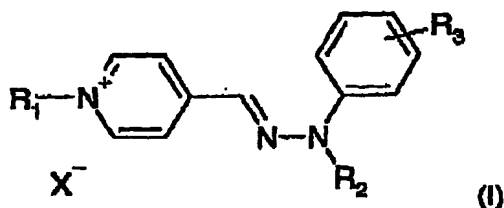
# Kationische gelbe Farbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische gelbe Farbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben von proteinhaltigem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Cellulose oder Polyamiden, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, Baumwolle oder Nylon, und bevorzugt von menschlichem Haar.

Es ist beispielsweise aus WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714 954 oder EP 318 294 bekannt, dass kationische Farbstoffe zum Färben von proteinhaltigem Material wie beispielsweise Keratin, Seide, Cellulose oder Cellulosederivaten sowie synthetischen Fasern, wie beispielsweise Polyamiden verwendet werden können. Kationische Farbstoffe besitzen sehr brillante Nuancen. Nachteilig ist ihre unbefriedigende Hydrolyse- und Lichtbeständigkeit, oft ungenügende Stabilität unter reduzierenden oder oxidierenden Bedingungen, sowie oft unbefriedigende Lagerstabilität (siehe: John F. Corbett: "The chemistry of Hair-care Products," JSCD August 1976, S. 290).

Die objektive technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, brillante Farbstoffe zum Färben von proteinhaltigem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Cellulose oder Polyamiden, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, Baumwolle oder Nylon, und bevorzugt von menschlichem Haar, bereitzustellen, die sich durch tiefe Färbungen mit guten Wasch-, Licht-, Shampooier- und Reibechtheiten auszeichnen und bevorzugt befriedigende Stabilität unter reduzierenden oder oxidierenden Färbebedingungen zeigen.

Demgemäss wurden die gelben kationischen Farbstoffe der Formel (I) gefunden,



worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander für einen C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest stehen, unter der Massgabe, dass wenigstens einer der Substituenten R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, und

$R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, und

$X^-$  für ein Anion,

unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzyl- und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  $R_3$  nicht für Wasserstoff steht.

In der vorliegenden Erfindung steht substituierter Benzylrest beispielsweise für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff.

Der Alkylrest steht beispielsweise für  $C_1$ - $C_8$ Alkyl, und bevorzugt für  $C_1$ - $C_4$ Alkyl und kann geradkettig, verzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein, oder ab  $C_5$ -Alkyl monozyklisch oder polyzyklisch sein, und gegebenenfalls durch Heteroatome wie O, S, N, NH unterbrochen sein.

$C_1$ - $C_8$ Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2'-Dimethylpropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, n-Hexyl, n-Octyl, 1,1',3,3'-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl.

$C_1$ - $C_4$ Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl.

$C_1$ - $C_8$ Alkoxy ist  $O$ - $C_1$ - $C_8$ Alkyl, bevorzugt  $O$ - $C_1$ - $C_4$ Alkyl.

Halogenid steht beispielsweise für Fluorid, Chlorid, Bromid oder Jodid und insbesondere Chlorid.

Anion steht beispielsweise für organische oder anorganische Anionen, wie beispielsweise Halogenid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Bortetrafluorid, Carbonat, Bicarbonat, Oxalat,  $C_1$ - $C_8$ Alkylsulfat, insbesondere Methylsulfat oder Ethylsulfat; des weiteren Lactat, Formiat, Acetat, Propionat oder komplexe Anionen, wie das Chlorzinkdoppelsalz.

Bevorzugt steht das Anion für ein Halogenid, insbesondere Chlorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Phosphat, Formiat, Acetat oder Lactat.

Besonders bevorzugt steht das Anion für Chlorid, Formiat oder Acetat.

Bevorzugte gelbe kationische Farbstoffe der vorliegenden Erfindung sind solche der Formel (I), worin  
 $R_1$  für einen Methylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest, und  
 $R_2$  für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest stehen, und  
 $R_3$  für Wasserstoff,  $C_1-C_8$ Alkyl,  $C_1-C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, und  
 $X^+$  für ein Anion steht.

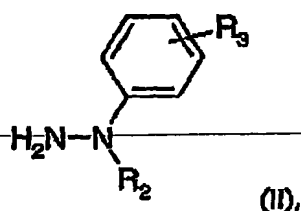
Ferner bevorzugt sind kationische Farbstoffe der Formel (I),  
 worin  
 $R_1$  für einen Methylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest, und  
 $R_2$  für einen Methylrest stehen, und  
 $R_3$  für Wasserstoff,  $C_1-C_8$ Alkyl,  $C_1-C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, und  
 $X^+$  für ein Anion steht,  
 unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzylrest und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  
 $R_3$  nicht für Wasserstoff steht.

Ganz besonders bevorzugt sind kationische Farbstoffe der Formel (I),  
 worin  
 $R_1$  für einen Methylrest und  
 $R_2$  für einen Benzylrest stehen,  
 $R_3$  für Wasserstoff steht, und  
 $X^+$  für ein Anion steht, oder  
 worin  
 $R_1$  und  $R_2$  für einen Benzylrest stehen,  
 $R_3$  für Wasserstoff steht, und  
 $X^+$  für ein Anion steht, oder  
 worin  
 $R_1$  für einen Benzylrest und  
 $R_2$  für einen Methylrest stehen,  
 $R_3$  für Wasserstoff steht, und  
 $X^+$  für ein Anion steht.

4 -

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen gelben Farbstoffe der Formel (I), indem man

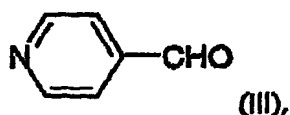
a) ein Phenylhydrazin der Formel (II)



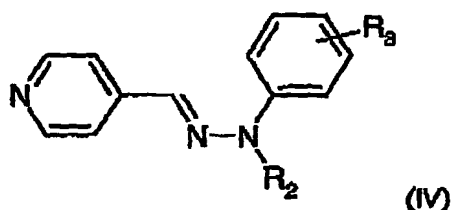
worin

$R_2$  für Wasserstoff, einen  $C_1$ - $C_8$ Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, und

$R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, mit einem 4-Pyridinylaldehyd der Formel

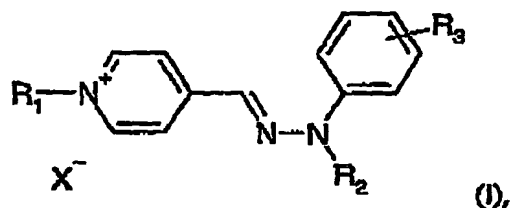


durch Zugabe von Säure zu einem Hydrazon der Formel



umsetzt, und

b) letztere Verbindung der Formel (IV) dann mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur der Formel (I)



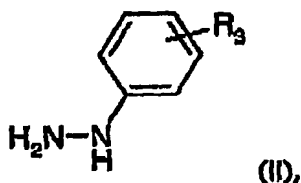
worin

$R_1$  für einen  $C_1$ - $C_8$ Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, wobei wenigstens ein  $R_1$  oder  $R_2$  für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest

5 -

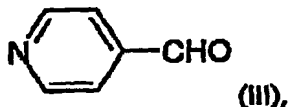
stehen, unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzyl- und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  $R_3$  nicht für Wasserstoff steht, umgesetzt.

Einen weiterer bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen gelben Farbstoffe der Formel (I), indem man c) ein Phenylhydrazin der Formel (II)

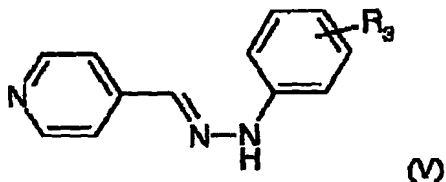


worin

$R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, mit einem 4-Pyridinylaldehyd der Formel

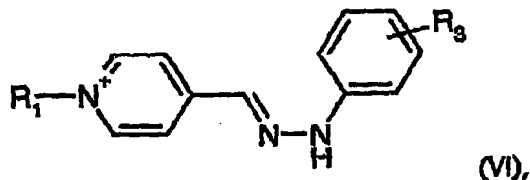


durch Zugabe von Säure zu einem Hydrazon der Formel



umsetzt, und

d) letztere Verbindung der Formel (V) dann mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur Quaternisierungs-Verbindung der Formel (VI)

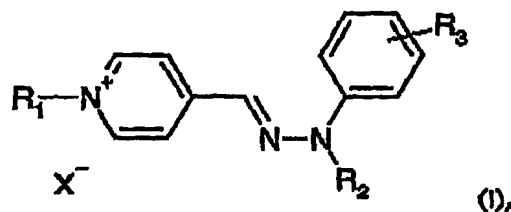


worin

$R_1$  für einen  $C_1$ - $C_6$ Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest, umgesetzt, und

6.

e) anschliessend in Gegenwart einer Base mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur Verbindung der Formel (I)



worin

$R_2$  für einen  $C_1$ - $C_6$  Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, umsetzt.

#### Verfahrensschritte a) und c)/Hydrazonbildung

Üblicherweise setzt man die Reaktion in Gang, indem man das Phenylhydrazin und das 4-Pyridinylaldehyd nach an sich bekannten Methoden in Kontakt bringt, beispielsweise durch Mischen der Ausgangsverbindungen oder Zutropfen der einen Ausgangsverbindung zur anderen. Bevorzugt wird das Phenylhydrazin vorgelegt und das 4-Pyridinylaldehyd zugetropft.

In der Regel wählt man das Molverhältnis von 4-Pyridinylaldehyd zu Phenylhydrazin im Bereich von 0,5: 1 bis 3:1, und vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 2:1, besonders bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:1,5.

Bevorzugt empfiehlt es sich, die Reaktionstemperatur für die Reaktion des 4-Pyridinylaldehyd mit dem Phenylhydrazin im Bereich von 273 bis 303 K, vorzugsweise im Bereich von 283 bis 295 K, besonders bevorzugt im Bereich von 288 bis 295 K zu wählen.

Den Reaktionsdruck wählt man im allgemeinen im Bereich von 70 kPa bis 10 MPa, bevorzugt von 90 kPa bis 5 MPa, besonders bevorzugt ist Atmosphärendruck.

Die Zutropfdauer des 4-Pyridinylaldehyd zum Phenylhydrazin hängt in der Regel von der Reaktivität der Ausgangsverbindungen und der gewählten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Umsatz ab. Üblicherweise wählt man die Zutropfdauer im Bereich von 15 Minuten bis zwei Tage.



7 -

Nach der Zugabe des 4-Pyridinylaldehyd zum Phenylhydrazin empfiehlt es sich, die erhaltene Reaktionsmischung nachzurühren. In der Regel wählt man als Nachrührdauer 1 Stunde bis 24 Stunden.

Die Reaktionsdauer hängt in der Regel von der Reaktivität der Ausgangsverbindungen und der gewählten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Umsatz ab. Üblicherweise wählt man die Reaktionsdauer im Bereich von 15 Minuten bis zwei Tage.

Des weiteren kann man die Reaktion mit oder ohne Lösungsmittel durchführen, bevorzugt ist die Reaktion in einem Lösungsmittel. Bevorzugt sind organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, insbesondere ist Wasser bevorzugt.

Im Rahmen dieser Erfindung stehen Lösungsmittel für organische Lösungsmittel und Wasser, oder Lösungsmittelgemisch aus organischen Lösungsmitteln oder Wasser.

Organische Lösungsmittel stehen beispielsweise für Alkohole, wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol oder Glycole, und insbesondere Isopropanol.

Das Gewichtsverhältnis von Phenylhydrazin zum Lösungsmittel liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 Gew.-%.

Das, in den Verfahrensschritten a) und c) erhaltene, Reaktionsprodukt wird vorteilhafter Weise durch Zugabe von Base auf einen pH Wert im Bereich von 1-4 eingestellt, bevorzugt im Bereich von 2-3 und besonders bevorzugt im Bereich von 2,1-2,3 eingestellt.

Es empfiehlt sich das in den Verfahrensschritten a) und c) erhaltene, Reaktionsprodukt vor der Weiterverarbeitung aufzuarbeiten und zu isolieren.

Üblicherweise arbeitet man auf, durch Zugabe von Salz.

8 -

Die Temperatur bei der Zugabe von Salz liegt üblicherweise im Bereich von 40 bis 80°C und bevorzugt im Bereich von 50 bis 70°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 55-65°C.

Nach beendeter Salzzugabe wird üblicherweise noch eine Stunde bis 2 Tage bei der Temperatur der Salzzugabe gerührt.

Üblicherweise erfolgt die Isolierung des in den Verfahrensschritten a) und c) erhaltenen, Reaktionsproduktes durch Filtration und anschliessender Trocknung des erhaltenen Filterkuchens, der das Reaktionsprodukt enthält.

Üblicherweise führt man die Filtration in den Standardfilteranlagen wie beispielsweise, Büchnertrichter, Filterpressen, Drucknutschen, bevorzugt unter Vakuum durch.

Die Temperatur zur Trocknung ist abhängig vom verwendeten Druck.  
Üblicherweise wird im Vakuum getrocknet bei 50-200 mbar

Die Trocknung erfolgt üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 40 bis 90°C, bevorzugt von 50-80°C und besonders bevorzugt im Bereich von 65 bis 75° C.

Säuren stehen beispielsweise für Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure, und bevorzugt Schwefelsäure.

Als Basen eignen sich beispielsweise Alkalimetallcarbonate, zum Beispiel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Alkalimetallhydrogencarbonate wie zum Beispiel  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$ , Alkalimetallhydroxide, zum Beispiel  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$ , Alkalimetalle wie beispielsweise Natrium oder Kalium, sowie organische Basen wie Pyridin, N,N'-Dimethylaminopyridin oder Chinolin, Triethylamin.

Salz steht beispielsweise für Alkalimetallhalogenide, wie Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat.

Verfahrensschritte b) und d)/Quaternisierung

Das in den Verfahrensschritten a) und c) erhaltene Reaktionsprodukt aus 4-Pyridinylaldehyd und Phenylhydrazin wird üblicherweise in einer Wasser-/Eismischung vorgelegt.

Das Gewichtsverhältnis der Wasser-/Eismischung liegt üblicherweise im Bereich von 3:1, bevorzugt von 2,5:1.

Die Temperatur der Wasser-/Eismischung enthaltend das Reaktionsprodukt aus den Verfahrensschritten a) und c) ist abhängig vom Wasser-/Eisverhältnis und liegt in der Regel im Bereich von 0-10°C, bevorzugt von 0-5°C.

Zu der Wasser-/Eismischung enthaltend das Reaktionsprodukt wird üblicherweise das Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel gegeben.

Üblicherweise beträgt liegt das Molverhältnis des Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zum Reaktionsprodukt den Verfahrensschritten a) und c) im Bereich von 3:1 bis 1:1, bevorzugt von 2:1 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt von 1,2:1 bis 1:1.

Nach der Zugabe des Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel empfiehlt es sich, den pH Wert der erhaltenen Reaktionsmischung mit Hilfe einer Base auf einen pH-Wert im Bereich von 5-8, bevorzugt von 6-7, zu stellen.

Das Molverhältnis von Base zu Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel liegt in der Regel im Bereich von 3:1 bis 1:1 und bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:1.

In der Regel wird dann noch 30 Minuten bis 12 Stunden bei 15 bis 60°C weitergerührt.

Den Reaktionsdruck wählt man im allgemeinen Atmosphärendruck.

10 -

Die Reaktionsdauer hängt in der Regel von der Reaktivität der Ausgangsverbindungen und der gewählten Reaktionstemperatur und dem gewünschten Umsatz ab. Üblicherweise wählt man die Reaktionsdauer im Bereich von einer Stunde bis zwei Tage, bevorzugt im Bereich von einer Stunde bis 3 Stunden.

Gegebenfalls kann das erhaltene Reaktionsprodukt gereinigt und isoliert werden.

In Verfahrensschritt b), wird das Reaktionsprodukt der Formel (I) üblicherweise durch Filtration, und anschliessendem Waschen mit Wasser oder einer Salzlösung und Trocknung isoliert.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das in Verfahrensschritt b) erhaltene Produkt, der Formel (I) nach der Isolierung, durch Umkristallisation zu reinigen.

Für die Umkristallisation geeignet sind organische Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische. Bevorzugt sind Alkohole, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol, insbesondere 2-Propanol.

Alkylierungsmittel stehen beispielsweise für Alkylbromide, Alkyljodide, Alkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Diisopropylsulfat.

Benzylierungsmittel stehen beispielsweise für Benzylhalogenid, wie Benzylbromid und Benzylchlorid, insbesondere Benzylchlorid, und am aromatischen Kern substituierte Benzylhalogenide, insbesondere sind Benzylhalogenide beispielsweise mit Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt mit Wasserstoff substituiert.

#### Verfahrensschritt e)

Die in Verfahrensschritt d) erhaltene Reaktionslösung, enthaltend das Quaternisierungsprodukt der Formel (VI), wird mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel, mit oder ohne Lösungsmittel, in Kontakt gebracht.

In der Regel wird das Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zu der in Verfahrensschritt d) erhaltenen Reaktionslösung zugefügt.

11 -

Bei dieser Zugabe hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel auf eine Temperatur im Bereich von 0 bis 20°C, bevorzugt im Bereich von 0 bis 5°C zu kühlen.

Zur Kühlung empfiehlt es sich in der Regel das Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel mit Eis zu mischen, und diese Mischung der in Verfahrensschritt d) erhaltenen Reaktionslösung zuzufügen.

Üblicherweise liegt das Molverhältnis des Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zum Reaktionsprodukt den Verfahrensschritten d) im Bereich von 3:1 bis 1:1, bevorzugt von 2:1 bis 1:1 und ganz besonders bevorzugt von 1,2:1 bis 1:1.

Nach der Zugabe des Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel wird üblicherweise eine Base, bevorzugt Natriumhydroxyd, zugefügt.

Das Molverhältnis von Base zu Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel liegt in der Regel im Bereich von 3:1 bis 1:1 und bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 1:1.

Nach Zugabe der Base wird noch 2 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 15-60°C, bevorzugt von 18 bis 25°C gerührt.

Zur Vervollständigung der Reaktion kann es sich empfehlen, anschliessend die Temperatur in einen Temperaturbereich von 40 bis 70°C, bevorzugt in einen Bereich von 50 bis 70°C und ganz besonders bevorzugt von 55 bis 65°C, zu erhöhen, und noch weitere 30 Minuten bis 4 Stunden bei dieser Temperatur zu rühren.

Nach Vervollständigung der Reaktion kann es empfehlenswert sein, durch Zugabe von Säure zu neutralisieren, so dass ein zweiphasiges Reaktionsgemisch erhalten, das in der unteren Phase das gewünschte Reaktionsprodukt der Formel (I) enthält.

Diese untere Phase wird üblicherweise abgetrennt und anschliessend mit Wasser oder einer Salzlösung gewaschen, und dann im Vakuum getrocknet.

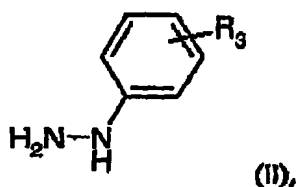
Es kann sich als vorteilhaft erweisen das erhaltene Reaktionsprodukt zu reinigen.

Üblicherweise reinigt man durch Umkristallisation in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen. Bevorzugt sind Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, 2-Propanol, Butanol, und besonders bevorzugt 2-Propanol.

Falls bei der Quaternisierung in Verfahrensschritt d) das gleiche Benzylierungsmittel wie in Verfahrensschritt e) verwendet wird, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Benzylierungsmittel nur in Verfahrensschritt d) aber in entsprechend verdoppelter Menge zuzufügen, und dieses dann gemäss den Verfahrensschritten d) und e) zum Farbstoff der Formel (I) umzusetzen; d.h.

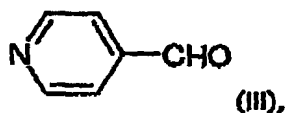
das Molverhältnis des Benzylierungsmittel zum Reaktionsprodukt des Verfahrensschritts c) liegt dann im Bereich von 6:1 bis 2:1, bevorzugt von 4:1 bis 2:1 und ganz besonders bevorzugt von 2,4:1 bis 2:1.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens betrifft die Herstellung der erfindungsgemässen gelben Farbstoffe der Formel (I), indem man c) ein Phenylhydrazin der Formel (II)



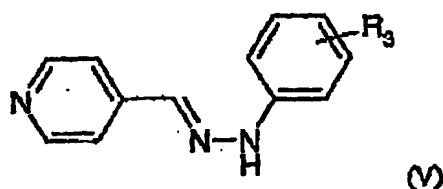
worin

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, mit einem 4-Pyridinylaldehyd der Formel



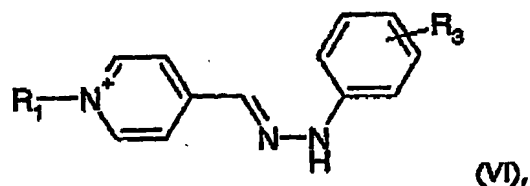
durch Zugabe von Säure zu einem Hydrazon der Formel

13 -



umsetzt, und

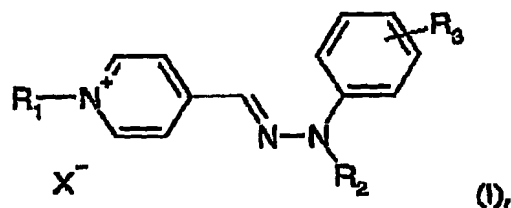
d) letztere Verbindung der Formel (V) dann mit einem Benzylierungsmittel zur Quaternisierungs-Verbindung der Formel (VI)



worin

R<sub>1</sub> für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest, umsetzt, und

e) anschliessend in Gegenwart einer Base und einem Benzylierungsmittel zur Verbindung der Formel (I)



worin

R<sub>2</sub> für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, umsetzt.

Üblicherweise wird eine Base, bevorzugt Natriumhydroxyd, zu dem in Verfahrensschritt d) erhaltenem Reaktionsgemisch zugefügt.

Das Molverhältnis von Base zu Benzylierungsmittel, das in Verfahrensschritt d) eingesetzt wurde, liegt in der Regel im Bereich von 1,5:1 bis 0,5:1 und bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 0,5:1.

Die Reaktion kann mit oder ohne Lösungsmittel erfolgen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen die Reaktion mit Lösungsmittel, insbesondere einem Alkohol, wie 2-Propanol durchzuführen.

Nach Zugabe der Base wird noch 2 bis 8 Stunden, bevorzugt 4 bis 6 Stunden, bei einer Temperatur im Bereich von 15-40°C, bevorzugt im Bereich von 25 bis 40°C .

Nach Vervollständigung der Reaktion wird in der Regel ein zweiphasiges Reaktionsgemisch erhalten, das in der unteren Phase das gewünschte Reaktionsprodukt enthält.

Diese untere Phase wird üblicherweise abgetrennt und anschliessend mit Wasser oder einem Alkohol, bevorzugt mit 2-Propanol, gewaschen, und dann im Vakuum getrocknet.

Es kann sich als vorteilhaft erweisen das erhaltene Reaktionsprodukt zu reinigen.

Üblicherweise reinigt man durch Umkristallisation in organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol, bevorzugt 2-Propanol.

Eine ganz besonders bevorzugte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens betrifft die Herstellung eines Farbstoffs der Formel (I), indem man

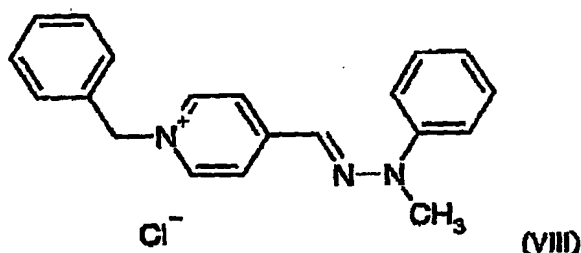
a) zu einer Mischung aus Schwefelsäure, 14g, in Wasser, 42g, wird unter Rühren bei 20°C Phenylhydrazin 100%, 16,2 g, gibt, und anschliessend 4-Pyridinaldehyd, 16,5g, innerhalb von 15 Minuten unter Rühren zufügt, und dann noch für eine weitere Stunde rührt, und dann Natriumhydroxid, 36%ige Lösung in Wasser, zufügt bis der pH-Wert der Reaktionsmischung pH 2,2 beträgt, und anschliessend die Mischung auf 60°C heizt und dann bei dieser Temperatur Natriumchlorid, 2,7g, zufügt, und dann noch 1 Stunde bei dieser Temperatur rührt, und direkt nach Verfahrensstufe b) weiterarbeitet, oder in einer bevorzugten Variante des erfindungsgemässen Verfahrens, anschliessend die erhaltene Reaktionsmischung filtriert und den Filterkuchen isoliert, und im Vakuum bei 70°C getrocknet, und dann

b) zu einer Mischung aus Wasser, 50g, Eis, 20g, Benzylchlorid, 13,4g, und Hydrazon, 21,3g, hergestellt nach Verfahrensstufe a), bei 20°C während 30 Minuten, Natriumhydroxid, 36%ig, 8,4g, zufügt, und die Temperatur während der Zugabe auf 10°C fallen lässt, und anschliessend Natriumhydroxid 36%ig, 8,4g, zufügt, und dann noch 2 Stunden bei 20°C rührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxid, 36%ig, 5g, in einem Bereich



von pH 6 bis 7 gehalten wird, und die Temperatur nicht über 25°C steigt, und dann die Reaktionsmischung, nach Isolierung und Reinigung, oder ohne Isolierung, bevorzugt ohne Isolierung direkt nach Verfahrensstufe c) weiterarbeitet, und

c) zu einer Reaktionslösung aus Beispiel 2b) mit Eis, 22g, bei 0-5°C Dimethylsulfat, 20,4g, zufügt, und anschliessend unter Rühren der Reaktionslösung Natriumhydroxid, 36%ige Lösung, 14,3g, zufügt, und noch 30 Minuten rührt, wobei die Temperatur auf 15°C steigt, und anschliessend nochmals Natriumhydroxid, 36%ige Lösung, 5,5g, in einer solchen Geschwindigkeit zufügt, dass der pH Wert in einen Bereich von pH 12 bis 13 gehalten werden kann, und dann noch 1,5 Stunden in diesem pH Bereich rührt, und anschliessend die Reaktionsmischung auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur noch 1 Stunde rührt, und dann bei 60°C soviel Schwefelsäure hinzufügt, dass der pH Wert in einen Bereich von pH 6-7 gelangt, und anschliessend die Reaktionsmischung auf 20°C kühlt, wobei die Reaktionsmischung kristallisiert, und die Kristalle dann isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden. Man erhält ein gelbes festes Produkt der Formel (VIII)



Es hat sich als zweckmässig erwiesen das Produkt der Formel (VIII) zweimal in 2-Propanol umzukristallisieren.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend einen gelben Farbstoff der Formel (I) oder einen gelben Farbstoff der Formel (I), der nach einem der erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wird.

Ein bevorzugter Erfindungsgegenstand sind Zusammensetzungen, enthaltend

- a) eine Verbindung der vorstehend angegebenen Formel (I) und
- b) einen weiteren Farbstoff oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte, insbesondere einen weiteren kationischen Farbstoff, der insbesondere aus WO 95/01772 bekannt ist, und
- c) Wasser und

d) gegebenenfalls weitere Zusätze.

Ein weiterer bevorzugter Erfindungsgegenstand sind Zusammensetzungen, enthaltend

e) eine Verbindung der vorstehend angegebenen Formel (I) und

f) eine verkappte Diazoniumverbindung und

g) eine wasserlösliche Kupplungskomponente, und

h) gegebenenfalls weitere Zusätze.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemässen Zusammensetzungen zum Färben von Haaren. Für diese kommen als weitere Zusätze die beim Färben von Haaren üblichen Zusätze in Betracht, Tenside, Lösungsmittel, Parfüme, polymere Hilfsmittel, Verdickungsmittel und Lichtschutzmittel, des weiteren Oxidationsmittel, Reduktionsmittel.

Die Nuancenvielfalt und die Farbechtheit der erfindungsgemäss eingesetzten Zusammensetzungen können durch Kombination mit anderen auf dem Gebiet der Haarfärbemittel eingesetzten Farbstoffen erweitert werden. Sie lassen sich sowohl mit Oxidationsfarbstoffen als auch mit Direktfarbstoffen sehr gut kombinieren, wobei letztere anionischer Natur oder auch ungeladen sein können.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene färbende Substanzen gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Oxidationsfarbstoffvorprodukte aus der Gruppe der Entwickler- und Kupplerverbindungen, z. B. aromatische Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, stickstoffhaltige Heterocyclen, aromatische Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren gemeinsam verwendet werden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung 19 717 224.5 beschrieben werden.

Die erfindungsgemässen bevorzugten Zusammensetzungen ergeben Farbnuancen im Bereich von gelb bis blau, die Echtheitseigenschaften sind hervorragend. Hervorzuheben sind die ausgezeichneten Licht- und Waschechtheiten und ihre Eigenschaft, bereits dunkel gefärbte Haare noch deutlich nuancieren zu können.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen bevorzugten Zusammensetzungen zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen direktziehende Farbstoffe,

z. B. aus der Gruppe der Nitroaniline, Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone, Indophenole, Phenazine, Phenothiazine oder Methine.

Gut geeignet für die Kombination mit den erfindungsgemässen bevorzugten Zusammensetzungen sind auch kationisierte Nitroanilin- und Anthrachinonfarbstoffe, z. B. die in den folgenden Patentschriften beschrieben: US-5,298,029, US-5,360,930, US-5,169,403, US-5,256,823, US-5,135,543, EP-A-818193, US-5,486,629 und EP-A-758547,

Ebenfalls gut kombinierbar sind auch kationische Farbstoffe, die aus WO 95/01772 bekannt sind.

Desweiteren gut kombinierbar sind kationische Azofarbstoffe, z. B. gemäss GB-A-2319776 sowie die in DE-A-29912327 beschriebenen Oxazinfarbstoffe und deren Mischungen mit den dort angegebenen weiteren Direktfarbstoffen.

Weiterhin können die erfindungsgemässen Färbemittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten. Solche Färbemethoden sind beispielsweise in der EP-A-404868 beschrieben.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248-250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie "Europäisches Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Es ist nicht erforderlich, dass die fakultativ enthaltenen Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemässen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen

Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können auch gut in Kombination mit weiteren beim Färben von Haaren eingesetzten Farbstoffen und/oder Hilfsmitteln eingesetzt werden, z. B. mit

- Oxidationsmitteln zur Erlangung von aufgehellten Färbungen, wie in EP-A-810 851 beschrieben,
- Oxidationsmitteln in Form der Fixierlösung für Dauerwellen, wie in DE-A-19713698 oder WO 99/40895 beschrieben,
- Oxidationsfärbemitteln, wie in EP-A-850 636, EP-A-850 637, EP-A-850 638 und EP-A-852 135 beschrieben,
- Oxidationsfarbstoffen in Gegenwart von Oxidoreductase-Enzym, wie in WO 99/17730 und WO 99/36034 beschrieben,
- autooxidierbaren Oxidationsfarbstoffen, wie in WO 99/20234 beschrieben oder
- Nitrobenzolderivaten, wie in WO 99/20235 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45° C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Solche Anwendungsformen sind ausführlich beschrieben in Research Disclosure 42448 (August 1999). Falls erforderlich, ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten, wie es z.B. in US-3,369,970 beschrieben ist. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eignen sich auch hervorragend für das in der DE-A-3829870 beschriebene Färbeverfahren mit Hilfe eines Färbekammes oder einer Färbebürste.

Weiterhin können die erfindungsgemässen Zusammensetzungen alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten

die erfindungsgemässen Zusammensetzungen mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampho-lytische und nichtionische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemässen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende anionische Gruppe, wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe, und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe:

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisothionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare  $\alpha$ -Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,

-  $\alpha$ -Sulfofettsäremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,

- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R'-O(CH_2-CH_2-O)_x-SO_3H$ , in der  $R'$  eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x' = 0$  oder 1 bis 12 ist,

- Gemische oberflächenaktive Hydroxysulfonate gemäss DE-A-37 25 030,

- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäss DE-A-37 23 354,

- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäss DE-A-39 26 344,

- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_{10}-C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Olsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die (im Molekül) mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^-$ - oder  $-SO_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat.

Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die ausser einer  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe.

Solche Verbindungen sind beispielsweise:

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so dass man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder -Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normale" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Äthylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Alkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Alkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise:

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere, wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere, wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsaure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere.



- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kepheline, Silikonöle, sowie konditionierende Verbindungen, z. B. solche, wie sie in DE-A- 19729080, EP-A-834303 oder EP-A-312343 beschrieben sind.
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiss-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbit und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone, Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothenensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel und UV Absorber, wie beispielweise in EP-A-819 422 beschrieben.
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,

- Polyethylenglykole bzw. Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 50000, z. B. solche, wie sie in EP-A-801942 beschrieben sind;
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Polyole und Polyolether, wie sie beispielsweise in EP-A-962219 ausführlich aufgelistet sind, z.B. Glycerin, Propylenglykol, Propylenglykolmonoethylether, Butylglykol, Benzylalkohol, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft sowie
- Antioxidantien, wie z. B. Isoascorbinsäure, Ascorbinsäure, Natriumsulfit, Thioglycolsäure oder Thiomilchsäure..

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemässen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew. % und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew. % des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Eine weiter Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (I), oder der erfindungsgemässen Zusammensetzungen in Verfahren zum Färben von proteinhaltigem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Cellulose oder Polyamiden, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, Baumwolle oder Nylon, und bevorzugt von menschlichem Haar oder Strähnen

Verfahren zum Färben von proteinhaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, dass man eine man einen erfindungsgemässen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), oder einen Farbstoff der Formel (I), hergestellt nach einem erfindungsgemässen Verfahren, oder eine erfindungsgemässe Zusammensetzung verwendet.

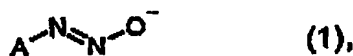
In der Regel werden die Zusammensetzungen in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 50-100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 5 bis 30 Minuten dort

belassen und anschliessend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

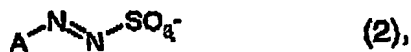
Die erfindungsgemäss eingesetzten Zusammensetzungen und die gegebenenfalls eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte, wie Diazonium- oder verkappte Diazoniumverbindungen und Kupplungskomponenten, können entweder gleichzeitig auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, in welcher Reihenfolge dies geschieht.

Ein bevorzugter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren, indem man eine man einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), oder einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), herstellt nach einem erfindungsgemässen Verfahren, oder eine erfindungsgemässe Zusammensetzung, und in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig eine verkappte Diazoniumverbindung und eine wasserlösliche Kupplungskomponente unter solchen Bedingungen auf das zu färbende Material aufbringt, dass zunächst keine Kupplung stattfindet, und anschliessend die auf dem Material befindliche verkappte Diazoniumverbindung mit der Kupplungskomponente zur Reaktion bringt.

Als verkappte Diazoniumverbindung kommen z. B. Antidiazotate der Formel



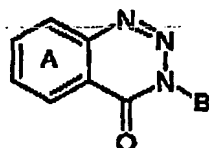
Diazosulfonate der Formel



Triazene der Formel

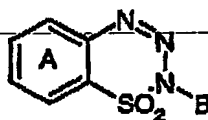


sowie cyclische Triazene der Formeln



(4)

oder



(5)

in Betracht.

In den Formeln (1) bis (5) bedeutet:

A den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heterocyclischen Amins,

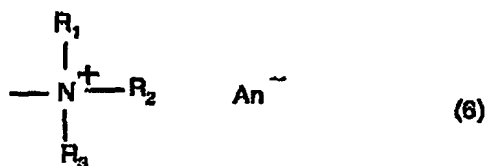
B den Rest eines gegebenenfalls substituierten, wasserlöslichen aliphatischen oder

aromatischen Amins und

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe,

wobei mindestens eine der Gruppen einen wasserlöslichmachenden Rest enthalten muss.

Als wasserlöslichmachender Rest kommen z. B.  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$  oder ein quaternierter Ammoniumrest der Formel



(6)

in Frage, wobei  $R_1$ ,  $R_2$ , und  $R_3$  unabhängig voneinander je gegebenenfalls substituiertes Alkyl und  $\text{An}^-$  ein Anion bedeuten.

Unter Alkylgruppen  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  sind erfindungsgemäss generell offenkettige oder verzweigte Alkylreste zu verstehen, z. B. Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl oder n-, sec.- oder tert. Butyl.

Diese Alkylreste können ein- oder mehrmals substituiert sein, beispielsweise durch Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyan oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy.

Vorzugsweise sind die Alkylgruppen unsubstituiert und haben je 1 -4, insbesondere 1 oder 2 C-Atome.

Als Anion An kommen sowohl anorganische wie organische Anionen in Frage, beispielsweise Halogenid, wie Chlorid, Bromid oder Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methylsulfat, Formiat, Acetat oder Lactat.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren bedingt. Vorzugsweise liegen die Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methosulfate oder Acetate vor.

A bedeutet den Rest eines gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heterocyclischen Amins. Geeignet sind z. B. gegebenenfalls substituierte Reste von Aminobenzol, 1- oder 2-Aminonaphthalin, 2-Aminothiophen, 2-Amino-1,3-thiazol, 5-Amino-1,2-thiazol, 2-Amino-1,3-benzthiazol, 1-Amino-2,3-benzthiazol, 2-Aminoimidazol, 2-Amino-1,3,4-thiadiazol, 2-Amino-1,3,5-thiadiazol, 2-Amino-1,3,4-triazol, 3-, 7- oder 8-Aminopyrazol, 2-Aminobenzimidazol, 2-Amino-benzpyrazol, 2- oder 4-Aminopyridin, 2-, 3-, 4-, 7- oder 8-Aminochinolin, 2-Aminopyrimidin und 3-Aminoisoxazol, 5-Aminochinolin, 4-Aminodiphenylamin, 2-Aminodiphenylether und 4-Aminoazobenzol.

Diese Reste können ein- oder mehrmals substituiert sein, z. B. durch  $C_1$ - $C_4$ -alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -alkylthio, Halogen, wie z. B. Fluor, Brom oder Chlor, Nitro, Trifluormethyl, CN, SCN,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Benzylsulfonyl, Di- $C_1$ - $C_4$ -alkylaminosulfonyl,  $C_1$ - $C_4$ -alkylcarbonylamino,  $C_1$ - $C_4$ -alkoxysulfonyl oder Di-hydroxy- $C_1$ - $C_4$ -alkylaminosulfonyl.

B stellt den Rest eines gegebenenfalls substituierten, wasserlöslichen aliphatischen oder aromatischen Amins, wobei als aliphatische Amine vor allem solche geeignet sind, die eine Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppe tragen, z. B. Methylaminoessigsäure (Sarcosin), Methylaminobuttersäure, Methylaminopropionsäure, Ethylaminoessigsäure, Ethylaminobuttersäure, 1-Methylamino-ethan-2-sulfonsäure, 1-Ethylamino-ethan-2-sulfonsäure oder 1-Methylamino-propan-3-sulfonsäure in Betracht kommen.

Als aromatische Amine kommen für B vor allem Anilin- und Aminonaphthalinverbindungen in Betracht, insbesondere solche, die eine Carbonsäure oder Sulfonsäuregruppe tragen. Die Aminogruppe dieser Verbindungen kann unsubstituiert sei, vorzugsweise ist sie jedoch z. B. durch gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituiert. Geeignete Substituenten sind dabei vor allem Hydroxy oder Carboxy.

Geeignete Kupplungskomponenten sind z. B. die üblichen bei Azofarbstoffen gebräuchlichen und aus der einschlägigen Literatur bekannten Kupplungskomponenten, z. B. solche aus der Benzolreihe, der Naphthalinreihe, der offenkettigen methylenaktiven Verbindungen (wie z. B. Acylacetarylamine) sowie der heterocyclischen Reihe.

Die Verbindungen der Formeln (1), (2), (4) und (5) sind bekannt, oder können auf an sich bekannte Art dargestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (3), worin B den Rest eines aliphatischen Amins ist, sind ebenfalls bekannt oder können auf an sich bekannte Art dargestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (7)



worin

A den Rest eines gegebenenfalls substituierten, wasserlöslichen aromatischen oder heterocyclischen Amins,

B' den Rest eines gegebenenfalls substituierten, wasserlöslichen aliphatischen oder aromatischen Amins und

R eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe bedeutet, können ebenfalls auf an sich bekannte Art hergestellt werden.

Für A und R gelten die unter den Formeln (1) bis (5) angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen und für B' gelten die unter den Formeln (1) bis (5) angegebenen Bedeutungen und Bevorzungen, sofern sie sich auf aromatische Amine beziehen.

Die Verbindungen der Formel (7) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Amin der Formel A-NH<sub>2</sub> auf übliche Weise diazotiert und mit einem Amin der Formel B'-NHR kuppelt, wobei als Amine B-NH<sub>2</sub> nur solche Verbindungen in Frage kommen, die nicht an einem C-Atom des aromatischen Rings, sondern am N-Atom kuppeln. Vorzugsweise handelt es sich um in 4-Stellung substituierte Anilinderivate.

Die erste Stufe des erfindungsgemässen Färbeverfahrens besteht darin, dass man auf das zu färbende Material in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig eine verkappte Diazoniumverbindung und eine wasserlösliche Kupplungskomponente und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff unter solchen Bedingungen auf das zu färbende Material aufbringt, dass zunächst keine Kupplung stattfindet. Dies geschieht z. B., indem man das Material in eine Lösung, enthaltend die verkappte Diazoniumverbindung oder die Kupplungskomponente und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff eintaucht und anschliessend, gegebenenfalls nach einer Spülung und Zwischentrocknung, in eine Lösung der zweiten Komponente eintaucht. Vorzugsweise sind jedoch die verkappte Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff zusammen in einer Lösung enthalten. Man kann auch die entsprechenden Lösungen durch Aufsprühen oder ähnliche Massnahmen auf das Material aufbringen, wobei auf ausreichendes Eindringen geachtet werden muss, falls man nicht nur die oberen Schichten anfärben will. Bei dieser ersten Stufe sollen die Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente noch nicht miteinander reagieren, was man vorzugsweise durch Einhalten eines pH-Wertes zwischen 8 und 12, vorzugsweise zwischen 9 und 11 erreicht.

In der zweiten Stufe werden dann die Diazoniumverbindung und die Kupplungskomponente zur Reaktion gebracht, vorzugsweise durch Absenken des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 5 und 2, insbesondere zwischen 3 und 4. Die Erniedrigung des pH-Wertes wird auf übliche Weise durch Zugabe einer Säure oder einer geeigneten Pufferlösung, insbesondere Zitronensäure oder Zitronensäuregel, erreicht. Gegebenenfalls kann in der zweiten Stufe ein kationischer Direktfarbstoff verwendet werden. In jedem Fall muss in einem der Stufen eins oder zwei diese erfindungsgemässen Verfahrens ein kationischer Direktfarbstoff verwendet werden.

Anschliessend wird das gefärbte Material auf übliche Weise fertiggestellt, beispielsweise durch Spülen mit Wasser und anschliessendes Trocknen;

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein bevorzugtes Verfahren zum Färben von proteinhaltigem Material, indem zunächst eine alkalisch eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung und anschliessend, bevorzugt nach etwa fünf- bis dreissigminütiger, Einwirkung, bevorzugt ohne zwischenzeitliches Spülen, eine sauer eingestellte, mindestens eine Säure und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Zusammensetzung auf die Haare aufgebracht, und dann bevorzugt das Haar nach erfolgter Farbstoffeinwirkung gespült wird, wobei in dem Verfahren mindestens einmal ein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.

Aus EP 962 118 ist ein Verfahren bekannt, das dem obenstehenden erfindungsgemässen entspricht, allerdings mit dem Unterschied, dass in dem Verfahren nach EP 962 118 kein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Verfahren zum Färben von proteinhaltigem Material, indem zunächst eine alkalisch eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung und anschliessend, nach, bevorzugt etwa fünf- bis dreissigminütiger, Einwirkung, bevorzugt ohne zwischenzeitliches Spülen, eine sauer eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung auf die Haare aufgebracht, und bevorzugt das Haar nach erfolgter Farbstoffeinwirkung gespült wird wobei in dem Verfahren mindestens einmal ein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.

Aus EP 962 117 ist ein Verfahren bekannt, das dem obenstehenden erfindungsgemässen entspricht, allerdings mit dem Unterschied, dass in dem Verfahren nach EP 962 117 kein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.



Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz, Oxidationsmittel, Oxidationsfarbstoffmischung, sowie die alkalisch oder sauer eingestellten Mischungen stehen in der vorliegenden Erfindung bevorzugt für solche wie sie in EP 962 117 und EP 962 118 beschrieben sind.

Kationische Direktfarbstoffe stehen in der vorliegenden Erfindung bevorzugt für solche wie sie aus WO 95/01772 bekannt sind.

Die erfindungsgemäss eingesetzten Zusammensetzungen und die gegebenenfalls eingesetzten Oxidationsfarbstoffvorprodukte können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

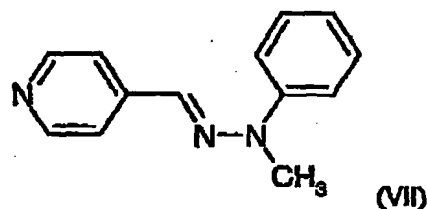
Die erfindungsgemässen Farbstoffe zeichnen sich durch brillante Nuancen aus. Sie eignen sich zum Färben von proteinhaltigem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Cellulose oder Polyamiden, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, Baumwolle oder Nylon, und bevorzugt von menschlichem Haar. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Farbtiefe, den guten Waschechtheiten, wie beispielsweise Licht-, Shampooier- und Reibechtheiten, aus. Die Stabilität, sowie die Lagerfähigkeit, der erfindungsgemässen Farbstoffe ist ausgezeichnet. Sie eignen sich daher besonders zum Färben unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Die Angaben der Farbstoffmengen beziehen sich auf das zu färbende Material.

### Beispiel 1

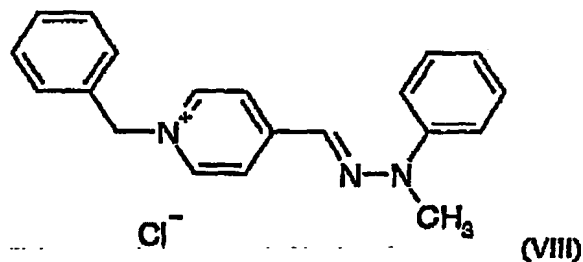
#### a) Hydrazonherstellung

Zu einer Mischung aus Schwefelsäure, 14g, in Wasser, 42g, wird unter Rühren bei 20°C N-Methyl-Phenylhydrazin 100%, 17 g, gegeben. Anschliessend wird 4-Pyridinaldehyd, 16,5g, innerhalb von 15 Minuten unter Rühren der Mischung zugefügt und dann noch für eine weitere Stunde gerührt. Danach wird Natriumhydroxid 36% Lösung in Wasser zugefügt bis der pH-Wert der Reaktionsmischung pH 2,2 beträgt. Anschliessend wird die Mischung auf 60°C geheizt und bei dieser Temperatur Natriumchlorid, 2,7g, zugefügt und dann noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird dann filtriert und der Filterkuchen isoliert und im Vakuum bei 70°C getrocknet. Es wird ein oranges Pulver, 42g, einer Verbindung der Formel (VII) erhalten.



#### b) Quaternisierung

Zu einer Mischung, mit einer Temperatur von 10°C, aus Wasser, 50g, Eis, 20g, Benzylchlorid, 13,4g, und Hydrazon, 21,3g, hergestellt nach Beispiel 1a), wird während 30 Minuten, Natriumhydroxid, 36%ig, 8,4g, zugefügt. Anschliessend wird die erhaltene Mischung noch 2 Stunden gerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxid, 36%ig, 5g, in einem Bereich von pH 6 bis 7 gehalten wird, und die Temperatur nicht über 25°C steigt. Dann wird das erhaltene Produkt filtriert. Der Filterkuchen wird mit Wasser, 50g, gewaschen und dann im Vakuum bei 70°C getrocknet. Es wird ein oranges festes Produkt, 49, g, der Formel

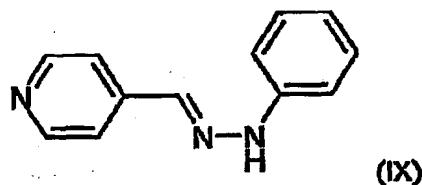


erhalten, welches anschliessend zweimal in 2-Propanol umkristallisiert wird.

## Beispiel 2

### a) Hydrazonherstellung

Zu einer Mischung aus Schwefelsäure, 14g, in Wasser, 42g, wird unter Rühren bei 20°C Phenylhydrazin 100%, 16,2g, gegeben. Anschliessend wird 4-Pyridinaldehyd, 16,5g, innerhalb von 15 Minuten unter Rühren der Mischung, zugefügt und dann noch für eine weitere Stunde gerührt. Danach wird Natriumhydroxid, 36%ige Lösung in Wasser, zugefügt bis der pH-Wert der Reaktionsmischung pH 2,2 beträgt. Anschliessend wird die Mischung auf 60°C geheizt und bei dieser Temperatur Natriumchlorid, 2,7g, zugefügt und dann noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird dann filtriert und der Filterkuchen isoliert und im Vakuum bei 70°C getrocknet. Es wird ein oranges Pulver, 42g, einer Verbindung der Formel (IX) erhalten.



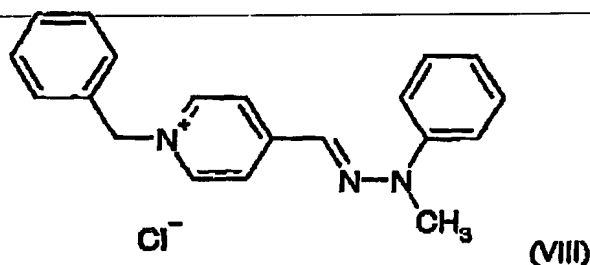
### b) Quaternisierung

Zu einer Mischung aus Wasser, 50g, Eis, 20g, Benzylchlorid, 13,4g, und Hydrazon, 21,3g, hergestellt nach Beispiel 2a), wird bei 20°C während 30 Minuten, Natriumhydroxid, 36%ig, 8,4g, zugefügt. Die Temperatur fällt während der Zugabe auf 10°C. Anschliessend wird Natriumhydroxid 36%ig, 8,4g, zugefügt, und dann noch 2 Stunden bei 20°C gerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natriumhydroxid, 36%ig, 5g, in einem Bereich von pH 6 bis 7 gehalten wird, und die Temperatur nicht über 25°C steigt. Dann wird die Reaktionslösung enthaltend das quaternisierte Produkt nach Beispiel 2c) methyliert.

### c) Methylierung

Zu einer Reaktionslösung aus Beispiel 2b) mit Eis, 22g, wird bei 0-5°C Dimethylsulfat, 20,4g, zugefügt. Anschliessend fügt man unter Rühren der Reaktionslösung Natriumhydroxid, 36%ige Lösung, 14,3g, zu, und rührt noch 30 Minuten, wobei die Temperatur auf 15°C steigt. Anschliessend wird nochmals Natriumhydroxid, 36%ige Lösung, 5,5g, in einer solchen Geschwindigkeit zugefügt, dass der pH Wert in einen Bereich von pH 12 bis 13

gehalten werden kann. Dann rührt man noch 1,5 Stunden in diesem pH Bereich. Anschliessend erhitzt man die Reaktionsmischung auf 60°C und rührt bei dieser Temperatur noch 1 Stunde. Dann fügt man bei 60°C soviel Schwefelsäure hinzu, dass der pH Wert in einen Bereich von pH 6-7 gelangt. Anschliessend kühlt man die Reaktionsmischung auf 20°C. Die Reaktionsmischung kristallisiert aus. Die Kristalle werden abfiltriert, und dann dreimal mit Wasser, jeweils 50 ml, gewaschen, und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält ein gelbes festes Produkt, 47g, der Formel (VIII)

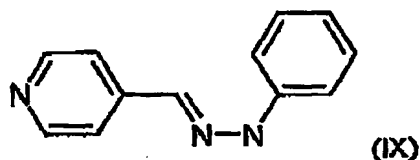


Das Produkt der Formel (VIII) wird dann zweimal in 2-Propanol umkristallisiert.

### Beispiel 3

#### a) Hydrazoneherstellung

Zu einer Mischung aus Schwefelsäure, 14g, in Wasser, 42 g, wird unter Rühren bei 20°C Phenylhydrazin 100%, 16,2 g, gegeben. Anschliessend wird 4-Pyridinaldehyd, 16,5g, innerhalb von 15 Minuten unter Rühren der Mischung, enthaltend Schwefelsäure, zugefügt und dann noch für eine weitere Stunde gerührt. Danach wird Natriumhydroxid, 36% Lösung in Wasser, zugefügt bis der pH-Wert der Reaktionsmischung pH 2,2 beträgt. Anschliessend wird die Mischung auf 60°C geheizt und bei dieser Temperatur Natriumchlorid, 2,7g, zugefügt und dann noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird dann filtriert, und der Filterkuchen isoliert und im Vakuum bei 70°C getrocknet. Es wird ein oranges Pulver, 39,3 g, einer Verbindung der Formel (IX) erhalten.

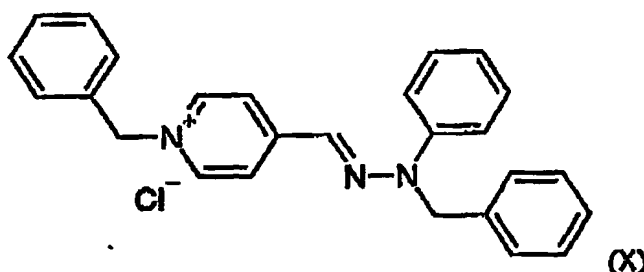


#### b) Quaternisierung

Zu einer Mischung aus Benzylchlorid, 27,6g, Wasser, 50g, Eis, 22g, und Hydrazon, 29,3g, hergestellt nach Beispiel 3a), wird bei einer Temperatur von 5°C Natriumhydroxid, 36%ig, 6g, in einer solchen Geschwindigkeit zugefügt, dass der pH-Wert im Bereich von pH 6 bis 7 gehalten werden kann. Es wird noch weitere 2,5 Stunden bei 20°C im pH-Bereich von 6-7 gerührt, und die Reaktionslösung enthaltend das quaternisierte Produkt nach Beispiel 2c) benzyliert.

#### c) Benzylierung

Zur Reaktionslösung aus Beispiel 3b) wird während 15 Minuten eine Mischung aus 2-Propanol, 50ml, und Natriumhydroxid, 36%, 14,2g, gegeben. Dann rührt man noch weitere 5 Stunden, wobei die Temperatur auf 35°C und der pH-Wert auf pH 12 steigen. Anschliessend erhält man eine zweiphasiges flüssiges Reaktionsgemisch. Die untere Phase wird abgetrennt, und kristallisiert aus. Die Kristalle werden abfiltriert und drei mal mit 2-Propanol, 50ml, gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält ein gelbes festes Produkt der Formel (X)



Das Produkt der Formel (X) wird dann zweimal in 2-Propanol umkristallisiert. Man erhält 17,4 g des Produkts der Formel (X).

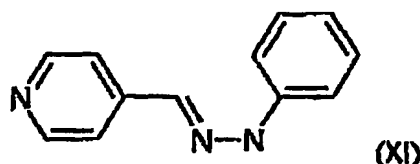
#### Beispiel 4

##### a) Hydrazonherstellung

Zu einer Mischung aus Schwefelsäure, 14g, in Wasser, 42g, wird unter Rühren bei 20°C Phenylhydrazin 100%, 16,2g, gegeben. Anschliessend wird 4-Pyridinaldehyd, 16,5g, innerhalb von 15 Minuten unter Rühren der Mischung, enthaltend Schwefelsäure, zugefügt und dann noch für eine weitere Stunde gerührt. Danach wird Natriumhydroxid 36% Lösung in Wasser zugefügt bis der pH-Wert der Reaktionsmischung pH 2,2 beträgt. Anschliessend wird die Mischung auf 60°C geheizt und bei dieser Temperatur Natriumchlorid, 2,7g, zugefügt und dann noch 1 Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Die erhaltene

36 -

Reaktionsmischung wird dann filtriert und der Filterkuchen isoliert und im Vakuum bei 70°C getrocknet. Es wird ein oranges Pulver, 39,3 g, einer Verbindung der Formel (IX) erhalten:



#### b) Quaternisierung

Zu einer Mischung aus Wasser, 50g, Eis, 22g, und Hydrazon, 29,3g, hergestellt nach Beispiel 4a), wird bei einer Temperatur von 0°C, Dimethylsulfat, 13,4g, und dann Natriumhydroxid, 36%ig, 8,3g, zugefügt. Nach 30 Minuten rühren steigt die Temperatur der Reaktionslösung auf 15°C. Anschliessend wird Natriumhydroxid, 36%ig, 5,5g, in einer solchen Geschwindigkeit zugefügt, dass der pH-Wert im Bereich von pH 6 bis 7 gehalten werden kann und die Temperatur nicht über 35°C steigt. Es wird noch weitere 0,5 Stunden bei 30°C im pH-Bereich von 6-7 gerührt, und die Reaktionslösung enthaltend das quaternisierte Produkt nach Beispiel 4c) benzyliert.

#### c) Benzylierung

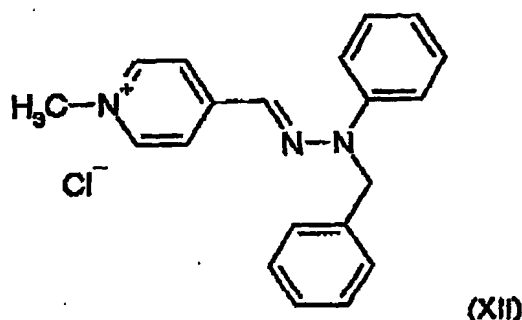
Zu einer Reaktionslösung aus Beispiel 4b) werden Eis, 36g, und Benzylchlorid, 13,4g, zugefügt. Die Temperatur fällt in einen Bereich von 0-5°C. Anschliessend fügt man unter Rühren der Reaktionslösung während 15 Minuten Natriumhydroxid, 36%, 19,4g, zu, und rührt noch 2 Stunden, wobei die Temperatur auf 22°C steigt. Anschliessend heisst man auf 60°C und rührt für eine weitere Stunde. Dann fügt man bei 60°C soviel Schwefelsäure hinzu, dass der pH Wert in einen Bereich von pH 6-7 gelangt. Anschliessend erhält man eine zweiphasiges flüssiges Reaktionsgemisch. Die untere Phase wird abgetrennt, und mit Wasser, 50ml, gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Man erhält ein gelbes festes Produkt, 38g, der Formel (XII)

Inted: 04-11-2002

SPEC

02405022

37 -



(XII)

Das Produkt der Formel (XII) wird dann zweimal in 2-Propanol umkristallisiert.

### Applikationsbeispiele

#### Beispiel 5

Eine Strähne gebleichten weissen Menschenhaars wird mit einer Zusammensetzung enthaltend,  
 0,1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (VIII), hergestellt nach einem der Beispiele 1 oder 2 der vorliegenden Erfindung, und  
 eine stark alkalische Lösung einer nicht ionischen oberflächenaktiven Verbindung (Plantaren 2000®), deren pH mit Zitronensäure auf pH 9,5 eingestellt ist,  
 bei Raumtemperatur behandelt.

Nach 10 Minuten erhält die Strähne eine gelbe Nuance, die selbst nach zehnmalem Shampooieren noch sehr intensiv ist. Die Farbe, der so gefärbten Strähne, zeichnet sich durch sehr gute Waschechtheit und Lichtechtheit sowohl auf geschädigtem als auch ungeschädigtem Haar, insbesondere Dauerwellen, aus.

#### Beispiel 6

Eine Strähne, mittelblonden, ungeschädigten Menschenhaars, wird mit einer Zusammensetzung enthaltend,  
 0,1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (X), hergestellt nach Beispiel 3 der vorliegenden Erfindung, und  
 eine stark alkalische Lösung einer nicht ionischen oberflächenaktiven Verbindung (Plantaren 2000®), deren pH mit Zitronensäure auf pH 5,5 eingestellt ist,  
 bei Raumtemperatur behandelt.

Nach einer kurzen Zeit erhält die Strähne eine gelbe Nuance, die selbst nach zehnmalem Shampooieren noch sehr intensiv ist. Die Farbe, der so gefärbten Strähne, zeichnet sich

durch sehr gute Waschechtheit und Lichtechtheit auf Haar, insbesondere bei Dauerwellen,  
aus.

#### Beispiel 7

Gebleichtes Haar wird mit einer emulsionsartigen Zusammensetzung enthaltend,  
0,1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (XII), hergestellt nach Beispiel 4 der vorliegenden  
Erfindung, und einer Mischung aus

3,5% Cetearylalkohol

1,0% Ceteareth 80

0,5% Glycerin-mono-di-stearat

3,0% Stearamid DEA

1,0% Stearamphopropyl sulfonat

0,5% Polyquarternium-6 und

Wasser

bei Raumtemperatur während 30 Minuten behandelt, und dann gewaschen.

Man erhält eine leuchtend gelbe Färbung der Haare, die eine gute Wasch- und Lichtechtheit  
besitzt.

#### Beispiel 8

Braunes Haar wird mit einer emulsionsartigen Zusammensetzung, 5g, die einen pH-Wert von  
pH 9,8 besitzt, und die 1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (XII), hergestellt nach Beispiel 4  
der vorliegenden Erfindung, und einer Mischung aus

Cetylstearylalcohol	11,00
Oleth-3	5,0
Oelsäure	2,5
Stearinsäuremonoethanolamid	2,5
Kokussäuremonoethanolamid	2,5
Natriumlaurylsuphat	1,7
1,2-Propandiol	1,0
Ammoniumchlorid	0,5
EDTA, Tetranatriumsalz	0,2
Parfüm	0,4
Weizenproteinhydrolysat	0,2
Silica	0,1

und Wasserstoffperoxyd, 6%ig, 5g, behandelt. Nach 30minütiger Einwirkungszeit wird das  
Haar gewaschen, shampooiert, erneut gewaschen und dann getrocknet.



Man erhält eine sehr brillante gelbe Färbung, die sich durch gute Wasch-, Reib- und Lichteigenschaften auszeichnet.

#### Beispiel 9

Braunes Haar wird mit einer emulsionsartigen Zusammensetzung, 5g, die einen pH-Wert von pH 9,8 besitzt, und die 0,5%Gew. eines Farbstoffs der Formel (XII), hergestellt nach Beispiel 4 der vorliegenden Erfindung, und eine Mischung aus

Cetylstearylalcohol	11,00
Oleth-3	5,0
Oelsäure	2,5
Stearinsäuremonoethanolamid	2,5
Kokussäuremonoethanolamid	2,5
Natriumlaurylsulfat	1,7
1,2-Propandiol	1,0
Ammoniumchlorid	0,5
EDTA, Tetranatriumsalz	0,2
Parfüm	0,4
Weizenproteinhydrolysat	0,2
Silica	0,1
Toluol-2,5-diaminosulfat	0,07
Resorcinol	0,02
2-Amino-6-Chloro-4-Nitrophenol	0,01
4-Amino-m-Cresol	0,03
2-Amino-3-Hydroxypyridin	0,001

enthält, und Wasserstoffperoxyd, 6%ig, 5g, behandelt. Nach 30minütiger Einwirkungszeit wird das Haar gewaschen, shampooiert, erneut gewaschen und dann getrocknet. Man erhält eine sehr brillante goldgelbe Färbung, die sich durch gute Wasch-, Reib- und Lichteigenschaften auszeichnet.

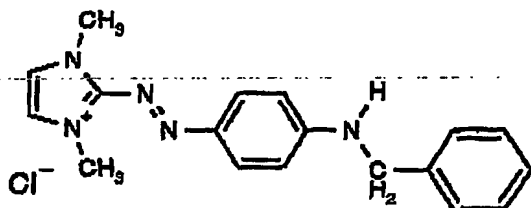
#### Beispiel 10

Mittelblondes, ungeschädigten Menschenhaars, wird mit einer Zusammensetzung enthaltend,

0,1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (XII), hergestellt nach Beispiel 4 der vorliegenden Erfindung, und

0,1%Gew. eines roten Farbstoffs der untenstehenden Formel,

40 -



(die Herstellung des obigen roten Farbstoffs erfolgt beispielsweise wie in WO 01/11708 beschrieben ist, Herstellungsbeispiel 6, Verbindung der Formel 106).

und

eine stark alkalische Lösung einer nicht ionischen oberflächenaktiven Verbindung (Plantaren 2000®), deren pH mit Zitronensäure auf pH 9,5 eingestellt ist, bei Raumtemperatur behandelt.

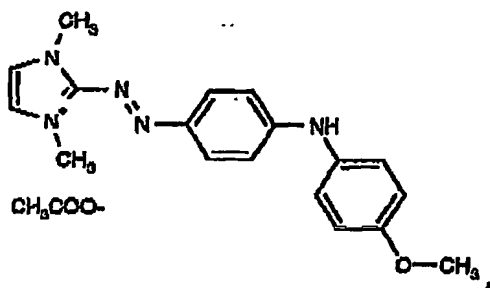
Nach 10 Minuten erhält man eine Färbung mit intensiver oranger Nuance, welche sich durch sehr gute Wasch-, Reib-, und Lichtechtheit auszeichnet.

#### Beispiel 11

Dunkelblondes, ungeschädigten Menschenhaars, wird mit einer Zusammensetzung enthaltend,

0,1%Gew. eines Farbstoffs der Formel (XII), hergestellt nach Beispiel 4 der vorliegenden Erfindung, und

0,1%-Gew. eines violetten Farbstoffes der folgenden Formel



der analog WO-01/66646, Beispiel 4, hergestellt wird,

und

eine stark alkalische Lösung einer nicht ionischen oberflächenaktiven Verbindung (Plantaren 2000®), deren pH mit Zitronensäure auf pH 9,5 eingestellt ist, bei Raumtemperatur behandelt.

Nach 20 Minuten erhält man eine Färbung mit intensiver rot-kupferfarbener Nuance, welche sich durch sehr gute Wasch-, Reib-, und Lichtechtheit und Dauerwellenechtheit auszeichnet.

### Beispiel 12:

Eine Strähne gebleichten Menschhaares wird mit einer Färbezusammensetzung, die durch Vermischen von gleichen Gewichtsteilen einer 6%-igen Wasserstoffperoxydlösung und eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der folgenden Zusammensetzung

Ölsäure	10%Gew.
Toluol-2,5-Diaminosulfat	0,07%Gew.
Resorcinol	0,02%Gew.
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,03%Gew.
4-Amino-m-Cresol	0,03%Gew.
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,001%Gew.
Natriumsulfit	1,0%Gew.
Ascorbinsäure	0,5%Gew.
Wasser(ad100%),	

erhalten wird, und einen pH-Wert von 9,8 aufweist, gefärbt. Man lässt 15 Minuten einwirken, und bringt dann, ohne Ausspülen, eine der ursprünglich eingesetzten Farbmenge entsprechenden Menge eines 12,5%-igen wässrigen Zitronensäuregels enthaltend 0,1% des Farbstoff der Formel (VIII), nach einem der Beispiele 1 oder 2 der vorliegenden Erfindung auf das Haar du kämmt dann gut durch, wobei ein pH-Wert von pH 7 erreicht wird. Anschliessend lässt man noch weitere 15 Minuten einwirken und spült dann mit Wasser und Trocknet das Haar anschliessend. Es wird eine intensive, ausdrucksvolle Goldfärbung erhalten, die sich durch gute wasch-, Reib- und Lichtechtheiten auszeichnet.

### Beispiel 13:

Eine Strähne mittelblonden Menschhaares wird mit einer Färbezusammensetzung, die durch Vermischen von gleichen Gewichtsteilen einer 6%-igen Wasserstoffperoxydlösung und eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der folgenden Zusammensetzung

Ölsäure	10%Gew.
Toluol-2,5-Diaminosulfat	0,07%Gew.
Resorcinol	0,02%Gew.
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,03%Gew.
4-Amino-m-cresol	0,03%Gew.

42 -

2-Amino-3-hydroxypyridin	0,001%Gew.
Natriumsulfit	1,0%Gew.
Ascorbinsäure	0,5%Gew.
Wasser(ad100%),	

erhalten wird, und einen pH-Wert von 9,8 aufweist, gefärbt. Man lässt 15 Minuten einwirken, und bringt dann, ohne Ausspülen, eine Färbezusammensetzung, die durch Vermischen von gleichen Gewichtsteilen einer 6%-igen Wasserstoffperoxydlösung und eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der obigen Zusammensetzung nach Beispiel 12, eines wässrigen Zitronensäuregels, 12,5%-ig, welches 1% des Farbstoffs der Formel (VIII), nach Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung enthält, auf das Haar. Das Haar wird gut durchgekämmt, wobei ein pH-Wert von pH 7 erreicht wird. Anschliessend lässt man noch weitere 15 Minuten einwirken und spült dann mit Wasser und trocknet das Haar anschliessend. Es wird eine intensive, ausdrucksvolle Goldfärbung erhalten, die sich durch gute wasch-, Reib- und Lichteigenschaften auszeichnet.

**Beispiel 14:**

Eine Strähne gebleichten Menschhaares wird mit einer Färbezusammensetzung, die durch Vermischen von gleichen Gewichtsteilen einer 6%-igen Wasserstoffperoxydlösung und eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes der folgenden Zusammensetzung

Ölsäure	10%Gew.
Toluol-2,5-Diaminosulfat	0,07%Gew.
Resorcinol	0,02%Gew.
2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol	0,03%Gew.
4-Amino-m-cresol	0,03%Gew.
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,001%Gew.
Natriumsulfit	1,0%Gew.
Ascorbinsäure	0,5%Gew.
Wasser(ad100%),	

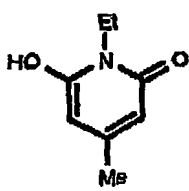
erhalten wird, und einen pH-Wert von 9,8 aufweist, gefärbt. Man lässt 15 Minuten einwirken, und bringt dann, ohne Ausspülen, eine Färbezusammensetzung, die durch Vermischen von gleichen Gewichtsteilen einer 6%-igen Wasserstoffperoxydlösung und eines

Oxidationsfarbstoffvorproduktes der obigen Zusammensetzung nach Beispiel 12, sowie einer alkalischen Lösung, welche 1% des Farbstoffs der Formel (VIII), nach einem der Beispiele 1 oder 2, der vorliegenden Erfindung enthält, auf das Haar. Das Haar wird gut durchgekämmt, wobei ein pH-Wert von pH 7 erreicht wird. Anschliessend lässt man noch weitere 15 Minuten einwirken und spült dann mit Wasser und trocknet das Haar anschliessend. Es wird eine intensive, ausdrucksvolle Goldfärbung erhalten, die sich durch gute wasch-, Reib- und Lichtechtheiten auszeichnet.

### Beispiel 15

Eine Strähne blonden ungeschädigten Menschenhaares wird mit einer Zusammensetzung A, 10 g, gefärbt

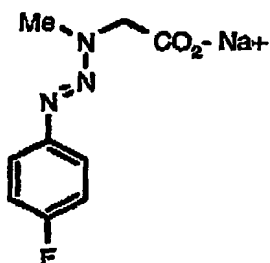
### Zusammensetzung A

Cetylstearylalcohol	11,00
Oleth-5	5,0
Oelsäure	2,5
Stearinsäuremonoethanolamid	2,5
Kokussäuremonoethanolamid	2,5
Natriumlaurylsuphat	1,7
1,2-Propandiol	1,0
Ammoniumchlorid	0,5
EDTA, Tetranatriumsalz	0,2
Parfüm	0,4
Weizenproteinhydrolysat	0,2
Silica	0,1
Farbstoff gemäss Formel (VIII), Bsp.2	0,1
Triazen entsprechen Beispiel 15a)	4,66
Kuppler (Käufliches Produkt)	5,76
	
Zusammensetzung A: pH-Wert	10

Man lässt die Mischung 30 Minuten bei ca. 22°C auf der Strähne. Anschliessend wird 10g einer Mischung eines 2%igen wässrigen Zitronensäuregels und 4% Natriumcitrat, auf die

Strähne aufgebracht und dann durchgekämmt, wobei diese einen pH-Wert von etwa 3 erreicht. Nach 5-minütiger Einwirkung wird die Strähne gut gespült und dann getrocknet. Es wird eine starke, intensive, ausdrucksvolle Scharlachrotfärbung erhalten, mit guten Wasch- und Reibechtheiten.

Beispiel 15a) Herstellung des Triazens: 43,4 g 4-Fluor-1-aminobenzol werden mit 81 g 32 % iger Salzsäure vermischt und auf 0 °C gekühlt. Dann gibt man im Verlauf von einer Stunde unter Rühren tropfenweise 75 ml 4N wässrige Natriumnitritlösung zu, wobei man eine Temperatur zwischen 0 und 5 °C einhält. Die erhaltene Lösung wird dann innerhalb von 15 Minuten tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von 30 g Sarcosin und 90 g Natriumcarbonat in 250 ml Wasser bei einer Temperatur von 0 - 5 °C zugegeben. Die erhaltene braune Suspension wird filtriert, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Man erhält 1-(4-Fluorphenyl)-3-(carboxymethyl)triazen der Formel

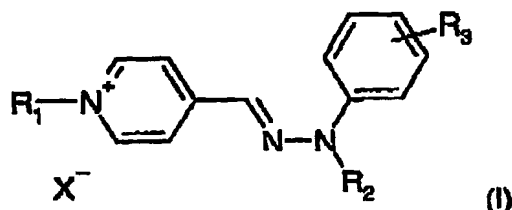


Triazen

45 -

# Patentansprüche

## 1. Gelber kationischer Farbstoff der Formel (I)



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für einen  $C_1$ - $C_8$ Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest stehen, unter der Massgabe, dass wenigstens einer der Substituenten  $R_1$  oder  $R_2$  für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, und  $R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, und

$X^-$  für ein Anion,

unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzyl- und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  $R_3$  nicht für Wasserstoff steht.

## 2. Gelber kationischer Farbstoff der Formel (I) gemäss Anspruch 1,

worin

$R_1$  für einen Methylrest und

$R_2$  für einen Benzylrest stehen,

$R_3$  für Wasserstoff steht, und

$X^-$  für ein Anion steht.

## 3. Gelber kationischer Farbstoff der Formel (I) gemäss Anspruch 1,

$R_1$  und für  $R_2$  einen Benzylrest stehen,

$R_3$  für Wasserstoff steht, und

$X^-$  für ein Anion steht.

## 4. Gelber kationischer Farbstoff der Formel (I) gemäss Anspruch 1,

$R_1$  für einen Benzylrest und

$R_2$  für einen Methylrest stehen,

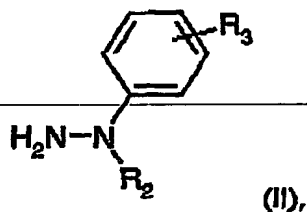
$R_3$  für Wasserstoff steht, und

46 -

X<sup>-</sup> für ein Anion steht.

5. Verfahren zur Herstellung der gelben Farbstoffe der Formel (I), nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man

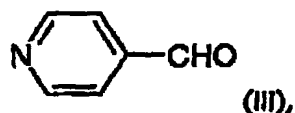
a) ein Phenylhydrazin der Formel (II)



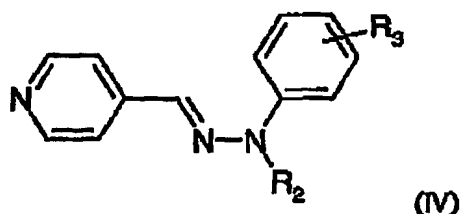
worin

R<sub>2</sub> für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, und

R<sub>3</sub> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, mit einem 4-Pyridinylaldehyd der Formel

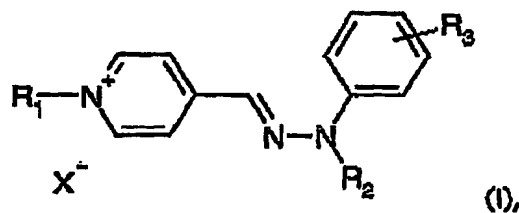


durch Zugabe von Säure zu einem Hydrazon der Formel



umsetzt, und

b) letztere Verbindung der Formel (IV) dann mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur Verbindung der Formel (I)



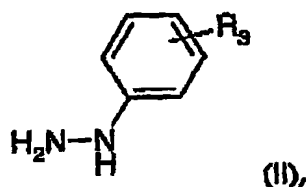
worin



47 -

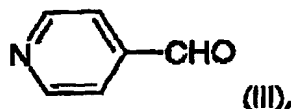
$R_1$  für einen  $C_1$ - $C_8$ Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, wobei wenigstens ein  $R_1$  oder  $R_2$  für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest stehen, unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzyl- und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  $R_3$  nicht für Wasserstoff steht, umgesetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,  
c) ein Phenylhydrazin der Formel (II)

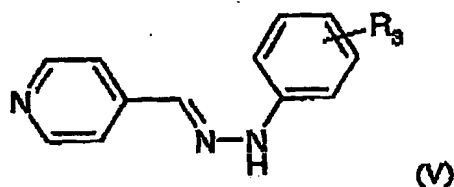


worin

$R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, mit einem 4-Pyridinylaldehyd der Formel

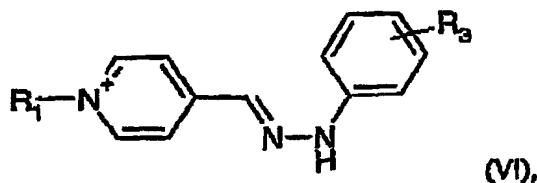


durch Zugabe von Säure zu einem Hydrazon der Formel



umsetzt, und

d) letztere Verbindung der Formel (V) dann mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur Quaternisierungs-Verbindung der Formel (VI)

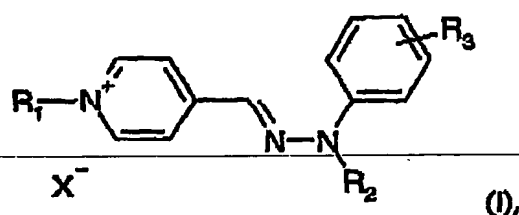


worin

48 -

$R_1$  für einen  $C_1$ - $C_6$ Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest, umgesetzt, und

e) anschliessend in Gegenwart einer Base mit einem Alkylierungs- oder Benzylierungsmittel zur Verbindung der Formel (I)



worin

$R_2$  für einen  $C_1$ - $C_6$ Alkylrest oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, umgesetzt.

7. Zusammensetzungen enthaltend einen gelben Farbstoff der Formel (I), gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, oder hergestellt nach einem Verfahren, gemäss einem der Ansprüche 5 oder 6.

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, enthaltend

- a) eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1,
- b) einen weiteren Farbstoff, oder Oxidationsfarbstoffvorprodukte, und
- c) Wasser und
- d) gegebenenfalls weitere Zusätze.

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, enthaltend

- i) eine Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1, und
  - j) eine verkappte Diazoniumverbindung und
  - k) eine wasserlösliche Kupplungskomponente, und
- gegebenenfalls weitere Zusätze.

10. Verfahren zum Färben von proteinhaltigem Material, dadurch gekennzeichnet, dass man eine man einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), nach einem der Ansprüche 1-4, oder einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), hergestellt nach einem Verfahren der

Ansprüche 5 oder 6, oder eine Zusammensetzung, nach einem der Ansprüche 7 bis 9 verwendet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), nach einem der Ansprüche 1-4, oder einen gelben kationischen Farbstoff der Formel (I), hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 5 oder 6, oder eine Zusammensetzung, nach einem der Ansprüche 7 bis 9, und zusätzlich

in beliebiger Reihenfolge nacheinander oder gleichzeitig

eine verkappte Diazoniumverbindung und

eine wasserlösliche Kupplungskomponente

unter solchen Bedingungen auf das zu färbende Material aufbringt, dass zunächst keine Kupplung stattfindet, und anschliessend die auf dem Material befindliche verkappte Diazoniumverbindung mit der Kupplungskomponente zur Reaktion bringt.

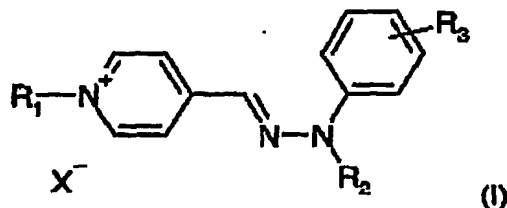
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine alkalisch eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung und anschliessend, nach Einwirkung, eine sauer eingestellte, mindestens eine Säure und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Zusammensetzung auf die Haare aufgebracht wird, wobei in dem Verfahren mindestens ein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst eine alkalisch eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung und anschliessend, nach Einwirkung, eine sauer eingestellte, mindestens eine Entwickler- und mindestens eine Kupplersubstanz sowie ein Oxidationsmittel und gegebenenfalls einen kationischen Direktfarbstoff enthaltende Oxidationsfarbstoffmischung auf die Haare aufgebracht wird, wobei in dem Verfahren mindestens einmal ein kationischer Direktfarbstoff verwendet wird.

50 -

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische gelbe Farbstoffe der Formel (I)



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander für einen  $C_1$ - $C_8$ Alkylrest, oder einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest stehen, unter der Massgabe, dass wenigstens einer der Substituenten  $R_1$  oder  $R_2$  für einen unsubstituierten oder substituierten Benzylrest steht, und  $R_3$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_8$ Alkyl,  $C_1$ - $C_8$ Alkoxy, Cyanid oder Halogenid, und bevorzugt für Wasserstoff steht, und

$X^-$  für ein Anion,

unter der Massgabe, dass, wenn  $R_1$  für einen Benzyl- und  $R_2$  für einen Methylrest stehen,  $R_3$  nicht für Wasserstoff steht, des weiteren

Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben von proteinhaltigem Material, wie Keratin, Wolle, Leder, Seide, Cellulose oder Polyamiden, insbesondere von keratinhaltigen Fasern, Baumwolle oder Nylon, und bevorzugt von menschlichem Haar.